

明 細 書 IAP20 Rec'd PCT/PTO 03 JAN 2006

## 非水電解質二次電池

## 技術分野

[0001] 本発明は非水電解質二次電池に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、もしくは炭素材料などを負極活物質とし、化学式： $\text{LiMO}_2$  (Mは遷移金属) で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

[0003] 上記リチウム遷移金属複合酸化物の例としては、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )が代表的なものとして挙げられ、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。しかしながら、上記のコバルト酸リチウムを単独で用いた場合には、コバルト酸リチウムの構造劣化や正極表面における電解液の分解が原因となり、充放電サイクルに伴う容量低下が認められた。

[0004] このような容量低下を改善するため、コバルトの一部を金属で置換することが試みられており、特許文献1においては、コバルトの一部をタングステン、マンガン、タンタル、チタン、ニオブで置換することが検討されている。また、コバルト以外の他の元素を正極に添加することが試みられており、特許文献2においては、コバルト酸リチウムにジルコニウムを添加することが検討されている。

[0005] しかしながら、上記特許文献1に開示された非水電解質二次電池では、充電終止電圧を4.3V以上に設定した場合に、充放電サイクル特性が低下するという問題があった。

[0006] コバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用い、黒鉛材料などを負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、一般に充電終止電圧を4.1〜4.2Vとしている。この場合、正極活物質は、その理論容量に対して50〜60%しか利用されていない。従って、充電終止電圧をより高くすれば、正極の容量(利用率)を向上させることができ、容量及びエネルギー密度を高めることがで

きる。しかしながら、電池の充電終止電圧を高めて、正極の充電深度を深くすると、正極表面における電解液の分解及び正極活物質の構造劣化等が生じやすくなる。このため、充放電サイクルによる劣化は、従来の4.1〜4.2Vを充電終止電圧とする場合よりも顕著となる。

[0007] また、上記特許文献2に開示された非水電解質二次電池では、リチウム塩と炭酸コバルト( $\text{CoCO}_3$ )とジルコニウム化合物との混合物を熱処理し、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )等でコバルト酸リチウム表面を覆い、これにより、正極表面の電解液の分解や正極活物質の結晶構造の破壊を抑制し、充放電サイクルの改善を図っている。

[0008] しかしながら、上記特許文献2に開示された方法で作製した非水電解質二次電池では、コバルト酸リチウムの表面がイオン伝導性のないジルコニウム化合物( $\text{ZrO}_2$ や $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ )で覆われているため、正極活物質自体の充放電特性が低下し、電池の充放電特性が低下するという問題があった。

特許文献1:特開平3-201368号公報

特許文献2:特許第2855877号公報

#### 発明の開示

[0009] 本発明の目的は、上記課題を解決するものであって、コバルト酸リチウムを正極活物質とし、負極材料に黒鉛材料を用いる非水電解質二次電池において、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池を提供することである。

[0010] 本発明は、正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池において、前記コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着していることを特徴とする。尚、本発明においては、コバルト酸リチウムの粒子表面の80%以上が露出している場合に、ジルコニウム化合物が付着しているとみなす。

[0011] また本発明は、正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電されるように設計された非水電解質二次電池において、正極

活物質が、リチウム塩と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られたものであり、コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウムを含む化合物が付着していることを特徴とする。

- [0012] 本発明に従い上記正極活物質を用いることにより、充電終止電圧を4.3V以上に設定して充放電しても、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく充放電することができる。従って、充放電容量を従来より高めることができる。
- [0013] この理由は、コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着している正極活物質を用いることより、活物質表面上での電解液の酸化反応が抑制されたためと考えられる。
- [0014] 本発明においては、コバルト酸リチウムの粒子表面の80%以上は露出し、電解液と接触している。さらに、コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着していることにより、理由は定かでないが、コバルト酸リチウム表面の活性が下がり、これにより高電位下での活物質表面上での電解液の酸化反応が抑制されると推測される。
- [0015] また、本発明においては、出発原料としてリチウム塩と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を用い、焼成温度が700℃以上900℃未満とすることが好ましい。
- [0016] 十分な充放電容量を示すコバルト酸リチウムを得るためには、焼成温度は700℃以上が好ましく、また、ジルコニウムがコバルト酸リチウム中へ拡散してしまうのを防止するためには、焼成温度が900℃未満であることが好ましいためである。
- [0017] また本発明は、電池の充電終止電圧を4.4Vとした場合に、正極及び負極の対向する部分の充電容量比(負極/正極)が1.0～1.2の範囲内であることが好ましい。電池の充電電圧を4.3V以上とする本発明においては、電池の充電終止電圧を4.4Vとした場合の正極と負極の充電容量比を1.0以上に設定しておくことにより、負極の表面に金属リチウムが析出するのを防止することができる。従って、電池のサイクル特性及び安全性を高めることができる。
- [0018] また本発明は、非水電解液の溶媒におけるエチレンカーボネート(EC)の含有割合が10～20体積%であることが好ましい。

- [0019] エチレンカーボネートの含有量が少なすぎると、負極に黒鉛材料を使用しているため、充放電ができない。また、エチレンカーボネートの含有量が多すぎると、高電位下での正極活物質の酸化分解が進行し正極活物質の劣化が大きくなる。
- [0020] 尚、本発明においてエチレンカーボネート(EC)と共に用いる非水電解質の溶媒としては、従来よりリチウム二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。特にエチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートと環状カーボネートとの混合溶媒が好ましく用いられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などが挙げられる。
- [0021] 本発明における非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができるが、 $\text{LiPF}_6$  (ヘキサフルオロリン酸リチウム) が好ましく用いられる。高い充電電圧で充電する場合、正極の集電体であるアルミニウムが溶解しやすくなるが、 $\text{LiPF}_6$  の存在下では、 $\text{LiPF}_6$  が分解することにより、アルミニウム表面に被膜が形成され、この被膜によってアルミニウムの溶解を抑制することができる。従って、リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$  を用いることが好ましい。
- [0022] また本発明は、正極活物質に含まれるジルコニウムの量が、コバルトとジルコニウムの合計モル量に対して0.1モル%以上1モル%未満であることが好ましい。
- [0023] ジルコニウムの量が0.1モル%未満では、ジルコニウム化合物の付着面積が小さくなるため、コバルト酸リチウム表面の活性が下がりにくくなって、活物質表面上での電解液の酸化反応を抑制しにくくなる。また、ジルコニウムの量が1モル%以上になるとジルコニウム化合物の付着面積が大きくなり、表面が露出し電解液と接触するコバルト酸リチウムの表面積が減少して、放電特性が低下する。
- [0024] また本発明は、コバルト酸リチウムの表面に付着しているジルコニウム化合物の粒子径が100nm以上3 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。
- [0025] ジルコニウム化合物の粒子径が100nm未満になると、コバルト酸リチウムへジルコニウムが拡散したり、付着面積が大きくなり過ぎて放電特性が低下する。またジルコニウ

ム化合物の粒子径が $3\mu\text{m}$ を超えてしまうと、ジルコニウムを含む化合物が活物質中で均一に分散して付着しないため、十分な効果が得られない。

[0026] さらに、本発明は、正極活物質として粒子表面にジルコニウム化合物が付着しているコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池の製造方法であって、前記正極活物質は、リチウム塩と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を $700^\circ\text{C}$ 以上 $900^\circ\text{C}$ 未満で焼成することを特徴とする。

[0027] さらに、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、正極活物質に含まれるジルコニウムの量が、コバルトとジルコニウムの合計モル量に対して0.1モル%以上1モル%未満となるようにしたことを特徴とする。

[0028] 本発明の非水電解質二次電池の製造方法においては、コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着している正極活物質の出発原料として四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を用いているが、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ のCoの酸化数(2.7価)は、コバルト酸リチウムにおけるCoの酸化数(3価)に近い。そのため、正極活物質合成時には、出発原料であるリチウム化合物から $\text{Co}_3\text{O}_4$ にリチウムが拡散する反応が起こるため、原料である四酸化三コバルトの形状を維持してコバルト酸リチウムが生成するものと考えられる。このために、ジルコニウム化合物がコバルト酸リチウムを被覆したり、コバルト酸リチウム内にジルコニウム化合物が固溶・拡散せずに、粒子表面の80%以上が露出した、粒子表面にジルコニウム化合物が付着しているコバルト酸リチウムを得ることができるものと考えられる。

[0029] 一方、正極活物質の出発原料として $\text{CoCO}_3$ や $\text{Co}(\text{OH})_2$ などCoの酸化数が2価であるコバルト化合物を用いた場合には、正極活物質合成時、コバルト化合物が $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ を放出する熱分解反応が起こり、 $\text{CoO}$ となる。そして、リチウム化合物からCoの酸化数が2価である $\text{CoO}$ にリチウムが拡散し、コバルトの酸化数が3価であるコバルト酸リチウムが生成するが、このような原料の熱分解を経由するために、コバルト酸リチウム内にジルコニウム化合物が固溶・拡散してしまったり、ジルコニウム化合物がコバルト酸リチウムを被覆してしまうものと考えられる。

[0030] また本発明においては、充電終止電圧を4.5V以上とすると、コバルト酸リチウムの結晶構造の崩壊による影響が大きくなるため、電池の充電電圧としては4.3〜4.4Vであることが好ましい。

[0031] 本発明によれば、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる。

#### 図面の簡単な説明

[0032] [図1]図1は、実施例1-1において作製した正極活物質の透過型電子顕微鏡写真である。

[図2]図2は、図1におけるスポット1の部分のEDSスペクトルを示す図である。

[図3]図3は、図1におけるスポット2の部分のEDSスペクトルを示す図である。

[図4]図4は、本発明に従う電池の充放電サイクル特性を示す図である。

#### 符号の説明

- [0033] 1…スポット1  
2…スポット2  
3…コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )  
4…ジルコニウム(Zr)化合物

#### 発明を実施するための最良の形態

[0034] 以下、本発明を以下の実施例に基づき詳細に説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0035] (実験1)

実験1においては、リチウム化合物と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られた正極活物質を用い、充電終止電圧をそれぞれ4.2V、4.4Vとして充放電を行った場合のサイクル特性を検討した。そして、充電終止電圧を高い電圧で設定した場合における、本発明による非水電解質電池の優位性について検討した。具体的には、本発明の実施例として、以下に示す実施例1-1〜実施例1-2の本発明電池A1〜A2を作製すると共に、比較例として比較電池X1を作製して評価した。

## [0036] (実施例1-1)

## [正極活物質の作製]

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  (リチウム塩)と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )と $\text{ZrO}_2$  (ジルコニウム化合物)とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}$ のモル比が1:0.995:0.005となるようにして石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850℃で20時間熱処理後に粉碎することにより、平均粒子径が14.0  $\mu\text{m}$ のリチウム含有遷移金属複合酸化物を得た。BET比表面積は0.38 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。得られた活物質のTEM(透過型電子顕微鏡)写真を図1に示す。また、図1のTEM写真に示した2箇所の点(スポット1と2)における含有金属元素( $\text{Co}$ 、 $\text{Zr}$ )の定性をEDS(エネルギー分散分光法)により評価したEDSスペクトルを図2-3に示した。

[0037] 図1-3より、正極活物質であるコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )表面上に1-2  $\mu\text{m}$ のジルコニウム( $\text{Zr}$ )を含む化合物が付着していることがわかった。ジルコニウム( $\text{Zr}$ )を含む化合物粒子の付着は $\text{LiCoO}_2$ 粒子の表面に数箇所認められる。正極活物質の粒子径は14.0  $\mu\text{m}$ であることから、 $\text{LiCoO}_2$ 表面の80%以上が露出していることがわかる。

[0038] また、図2-3より、スポット1では $\text{Co}$ が殆ど検出されず、スポット2では $\text{Zr}$ が全く検出されていないことが明らかとなった。これにより、 $\text{Zr}$ は $\text{LiCoO}_2$ には固溶しておらず、ジルコニウム化合物粒子として独立に存在(付着)していることがわかる。

## [0039] [正極の作製]

上記で得た正極活物質に、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンと、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとを、活物質と導電剤と結着剤の重量比が90:5:5の比率になるようにして加えた後に混練して、正極スラリーを作製した。そして、作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥させて、圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付け、正極を作製した。

## [0040] [負極の作製]

増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、人造黒鉛(黒鉛材料)と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、人造黒鉛と結着剤と増粘剤の重量比が95:3:2の比率になるようにして加えて混練し、負極スラリーを作製し

た。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥させて、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付け、負極を作製した。

[0041] 【電解液の作製】

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比1:9で混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を、濃度が1mol/Lとなるように溶解して、電解液を作製した。

[0042] 【電池の作製】

上記で得た正極および負極を、セパレーターを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、Ar雰囲気下のグローブボックス中で、巻取り体を電解液とともにアルミニウムラミネートに封入して、厚み3.6mm、幅3.5cm、長さ6.2cmの本発明電池A1を作製した。尚、本発明電池A1の正極と負極の対向する部分の充電容量比は、電池を4.4Vで充電したときに1.15となるようにした。

[0043] (実施例1-2)

電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比3:7で混合したこと以外は、実施例1-1と同様にして本発明電池A2を作製した。

[0044] (比較例1-1)

正極活物質の作製において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ をLi:Coのモル比が1:1となるようにしたこと以外は、実施例1-1と同様にして比較電池X1を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $11.0\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $0.33\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0045] 【サイクル特性の評価】

作製した本発明電池A1、A2及び比較電池X1を、650mAの定電流で、電圧が4.2V、4.4Vに達するまで充電し、さらに、それぞれ定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより電池の放電容量(mAh)を測定し、これを1サイクルとして充放電サイクル試験を行った。300サイクル後の容量維持率を表1に示す。容量維持率は、サイクル後放電容量/1サイクル目放電容量 $\times 100(\%)$ により算出した。尚、サイクル数が増すことにより容量劣化が著しくなったため、比較例1-1の4.4V充電時におけるサイクル試験は、100



サイクルで試験を中止している。尚、比較電池X1の100サイクル時における容量維持率は28.5%であった。

[0046] [表1]

	正極活物質中の Zr の含有量 (モル%)	電解液中の EC 比率 (体積%)	300 サイクル後の 容量維持率 (%)	
			充電終止電 圧 4.2V	充電終止 電圧 4.4V
本発明電池 A 1	0.5	10	91.8	91.0
本発明電池 A 2	0.5	30	93.4	49.9
比較電池 X 1	0	30	89.3	—

[0047] 表1より、充電終止電圧4.2Vで充放電した場合には、本発明電池A1、A2、比較電池X1ともに、300サイクル後の容量維持率は89.3%以上と高い容量維持率が得られている。充電終止電圧4.4Vで充放電した場合、本発明電池A1、A2では300サイクルまで充放電可能であるが、比較電池X1では300サイクルまで充放電できない。従って、本発明により優れた充放電サイクル特性が得られることがわかる。

[0048] 本発明電池A1及びA2においては、粒子表面にジルコニウム化合物が付着し、粒子表面が80%以上露出して、電解液と接触しているコバルト酸リチウムを作製してこれを正極活物質として用いたので、活物質表面上での電解液の酸化反応が抑制されたと考えられる。これにより、充電終止電圧を4.4Vとして充放電した場合でも、サイクル特性が大きく低下しなかったものと考えられる。

[0049] 特に、電解液中のECの含有率が10体積%である本発明電池A2では、300サイクル後の容量維持率が91.0%と、高い容量維持率が得られた。

[0050] (実験2)

実験2においては、リチウム化合物と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られた正極活物質を用い、充電終止電圧を4.4Vとして充放電を行い、電解液溶媒におけるエチレンカーボネート(EC)の含有割合を変化させてサイクル特性を検討した。そして、本発明電池におけるサイクル特性の、電解液溶媒におけるEC含有割合の依存性について検討した。また、正極活物

質に含まれるジルコニウム量を変化させ、サイクル特性について検討した。そして、本発明電池におけるサイクル特性の、正極活物質に含まれるジルコニウム量の依存性についても検討した。具体的には、本発明の実施例として、以下に示す実施例2-1〜実施例2-4の本発明電池B1〜B4を作製すると共に、比較例として比較電池Y1〜Y2を作製して評価した。

[0051] (実施例2-1)

電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比1:9で混合し、実施例1-1と同様にして非水電解質二次電池B1を作製し、充放電サイクル特性を評価した。尚、この電池の構成は、本発明電池A1と同一である。

[0052] (実施例2-2)

電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比2:8で混合したこと以外は、実施例1-1と同様にして非水電解質二次電池B2を作製し、充放電サイクル特性を評価した。

[0053] (実施例2-3)

電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比3:7で混合したこと以外は、実施例1-1と同様にして本発明電池B3を作製した。尚、この電池の構成は、本発明電池A2と同一である。

[0054] (実施例2-4)

正極活物質の作製において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{ZrO}_2$ を、Li:Co:Zrのモル比が1:0.99:0.01となるようにしたこと以外は、実施例1-1と同様にして本発明電池B4を作製した。尚、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.8\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $0.43\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0055] (比較例2-1)

電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比3:7で混合し、比較例1-1と同様にして比較電池Y1を作製した。尚、この電池の構成は、比較電池X1と同一である。

[0056] (比較例2-2)

電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DE C)とを体積比1:9で混合したこと以外は、比較例1-1と同様にして比較電池Y2を作製した。

[0057] [サイクル特性の評価]

作製した本発明電池B1〜B4及び比較電池Y1〜Y2について、充電終止電圧を4.4Vとし、実施例1と同様にして、充放電サイクル試験を行った。100、300、500サイクル後の容量維持率を表2に、各電池の充放電サイクル特性を図4に示す。尚、サイクル数が増すことにより容量劣化が著しくなったため、比較例2-1及び比較例2-2は100サイクルで試験を中止し、実施例2-3及び実施例2-4では300サイクルで試験を中止した。

[0058] [表2]

	Zr 含有量 (モル%)	電解液中の EC 比率 (体積%)	容量維持率 (%)		
			100 サイクル後	300 サイクル後	500 サイクル後
本発明電池 B 1 (A 1)	0.5	10	94.6%	91.0%	87.9%
本発明電池 B 2	0.5	20	93.2%	87.8%	77.2%
本発明電池 B 3 (A 2)	0.5	30	92.4%	49.9%	—
本発明電池 B 4	1.0	30	92.0%	24.7%	—
比較電池 Y 1 (X 1)	0	30	28.5%	—	—
比較電池 Y 2	0	10	7.8%	—	—

[0059] 表2及び図4より、充電終止電圧4.4Vで充放電した場合、本発明電池B1〜B4では、300サイクル以上充放電できたのに対し、比較電池Y1〜Y2では、100サイクルまでしか充放電できなかったことがわかる。これにより、本発明電池B1〜B4は比較電池Y1〜Y2よりも優れた充放電サイクル特性を示す。

[0060] また、電解液の溶媒中におけるエチレンカーボネート(EC)の含有割合が10〜20体積%である本発明電池B1及びB2は、500サイクルまで充放電が可能で、特に充放電サイクル特性が優れることがわかった。また、溶媒中におけるECの含有割合が10体積%である本発明電池B1では、500サイクル後の容量維持率が87.9%と特に高い値が得られた。

[0061] さらに、本発明電池B3と本発明電池B4とを比較するに、ジルコニウム(Zr)の含有割合がZrとCoの総和モル量に対して1モル%未満である本発明電池B3の方が優れたサイクル特性を示すことがわかった。

## 請求の範囲

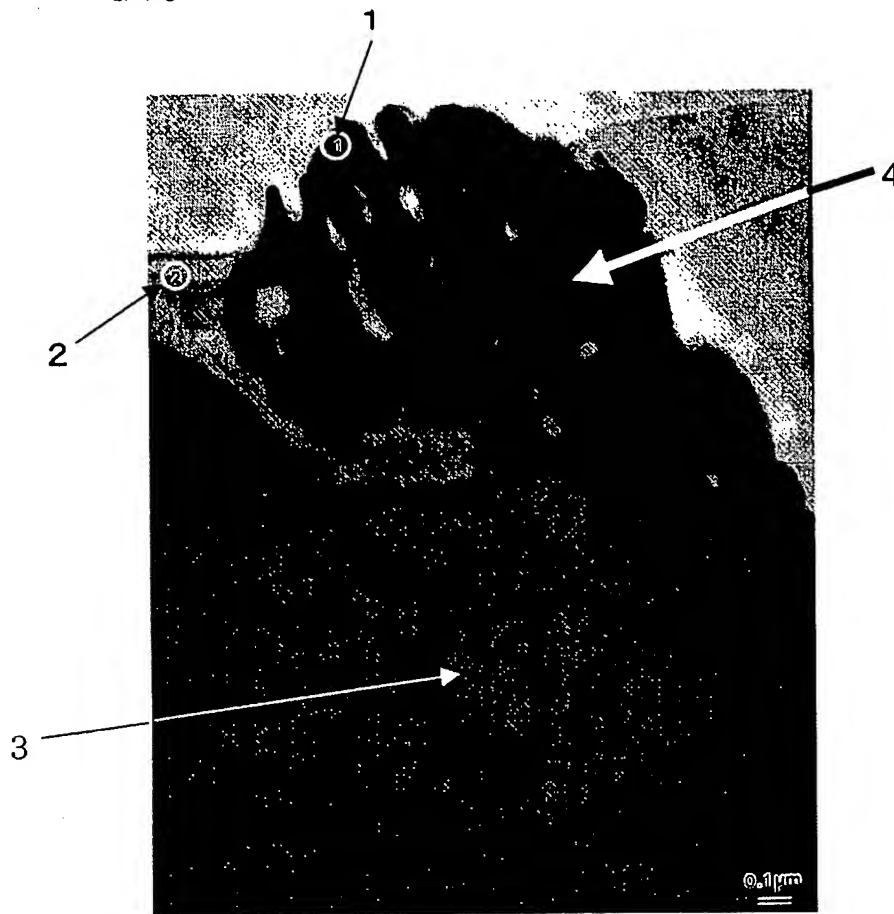
- [1] 正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池において、前記コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウムを含む化合物が付着していることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [2] 正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池において、  
前記正極活物質が、リチウム塩と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られたものであり、前記コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着していることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [3] 前記混合物の焼成温度が700℃以上900℃未満であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。
- [4] 電池の充電終止電圧を4.4Vとした場合に前記正極及び前記負極の対向する部分の充電容量比(負極/正極)が1.0～1.2の範囲内であることを特徴とする請求項2及び3記載の非水電解質二次電池。
- [5] 前記非水電解液の溶媒におけるエチレンカーボネートの含有割合が10～20体積%であることを特徴とする請求項2～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。
- [6] 前記正極活物質に含まれるジルコニウムの量が、コバルトとジルコニウムの合計モル量に対して0.1モル%以上1モル%未満であることを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。
- [7] 前記コバルト酸リチウムの表面に付着しているジルコニウム化合物の粒子径が100nm以上3μm以下であることを特徴とする請求項2～6のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。
- [8] 正極活物質として粒子表面にジルコニウム化合物が付着しているコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池

の製造方法であって、

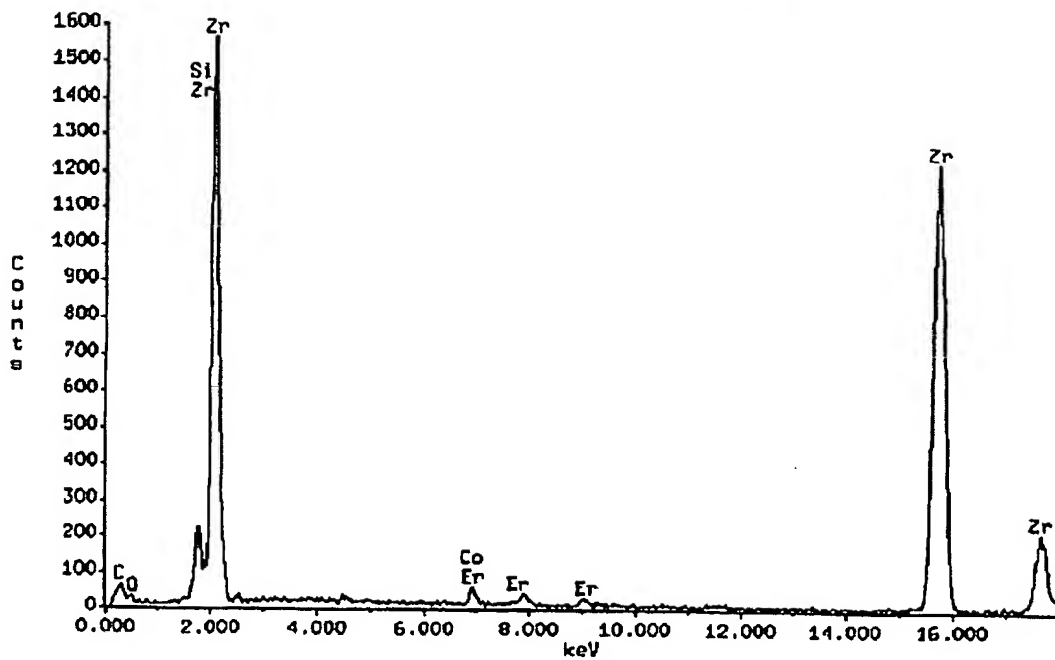
前記正極活物質は、リチウム塩と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を700℃以上900℃未満で焼成することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

- [9] 前記正極活物質に含まれるジルコニウムの量が、コバルトとジルコニウムの合計モル量に対して0.1モル%以上1モル%未満となるようにしたことを特徴とする請求項8記載の非水電解質二次電池の製造方法。

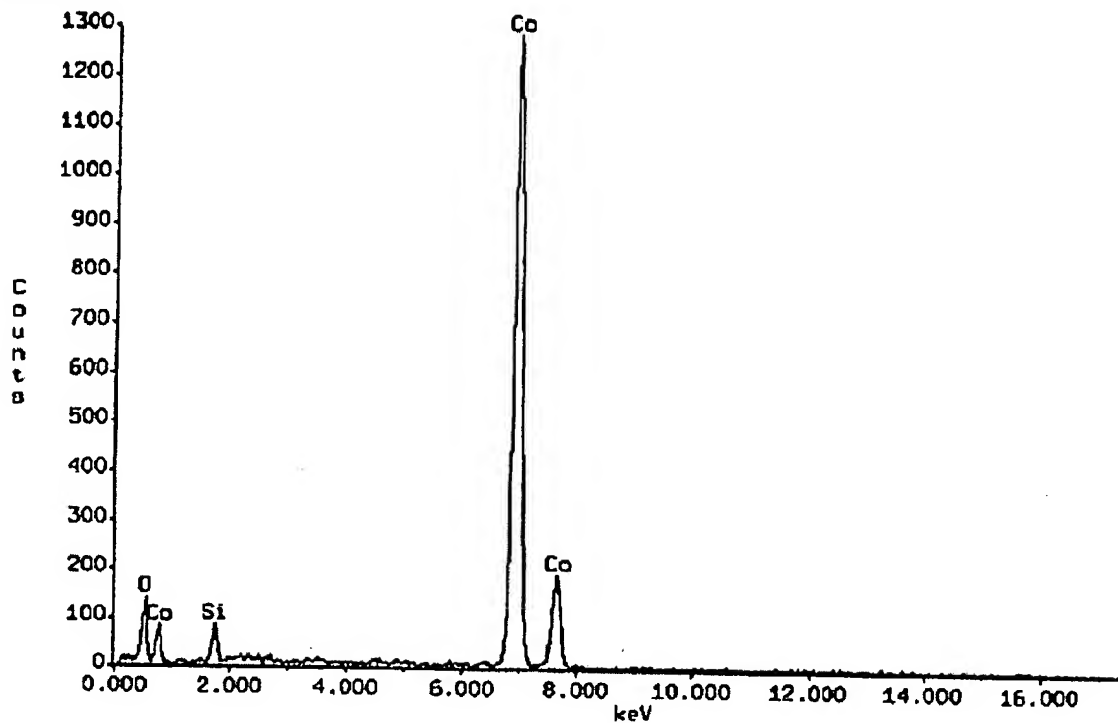
[図1]



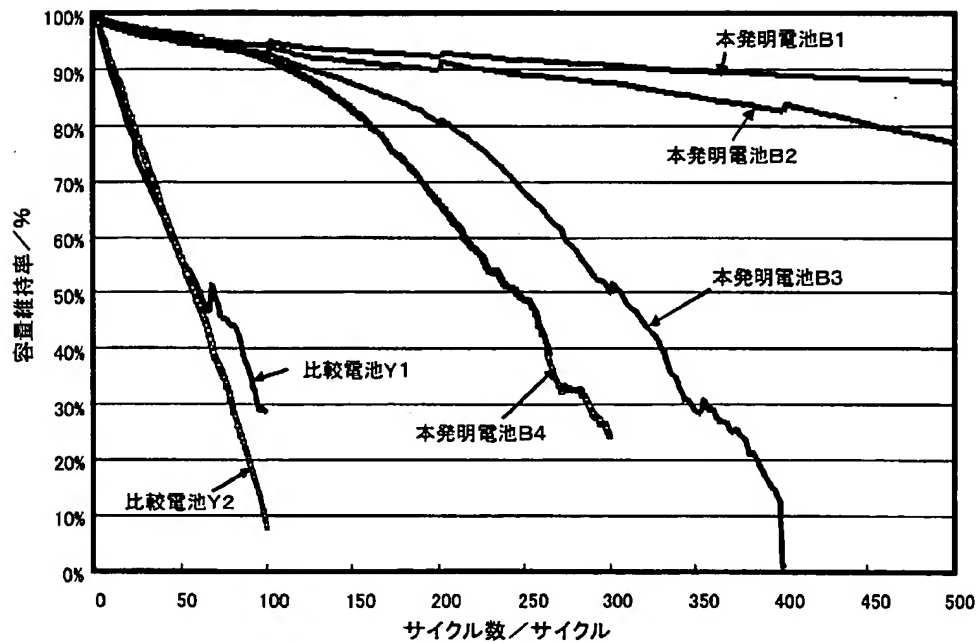
[図2]



[図3]



[図4]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2004-175609 A (Industrial Technology Research Institute), 24 June, 2004 (24.06.04), Claim 1; Par. Nos. [0040] to [0045] (Family: none)	1 2-9
P, A	JP 2004-200101 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims 1, 2 (Family: none)	1-9
A	JP 4-319260 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 November, 1992 (10.11.92), Claim 1 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 October, 2004 (06.10.04)

Date of mailing of the international search report  
26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012463

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2855877 B2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 November, 1998 (27.11.98), Claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2001-68167 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 March, 2001 (16.03.01), Claim 1; Par. No. [0022] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-217585 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), Claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2003-176115 A (Adokemuko Kabushiki Kaisha), 24 June, 2003 (24.06.03), Par. No. [0001] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X P, A	JP 2004-175609 A (財団法人工業技術研究院), 2004. 06. 24, 請求項 1、【0040】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1 2-9
P, A	JP 2004-200101 A (三洋電機株式会社), 2004. 07. 15, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 4-319260 A (松下電器産業株式会社), 1992. 11. 10, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06. 10. 2004	国際調査報告の発送日 26.10.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 木村 孔一	4 X 3 1 3 2
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2855877 B2 (松下電器産業株式会社) , 1998. 11. 27, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-68167 A (三洋電機株式会社) , 2001. 03. 16, 請求項 1、【0022】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-217585 A (大阪瓦斯株式会社) , 2003. 07. 31, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-176115 A (アドケムコ株式会社) , 2003. 06. 24, 【0001】 (ファミリーなし)	1-9